

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-192867

(43)Date of publication of application : 28.07.1995

(51)Int.Cl.

H05B 33/04

(21)Application number : 05-349682

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 27.12.1993

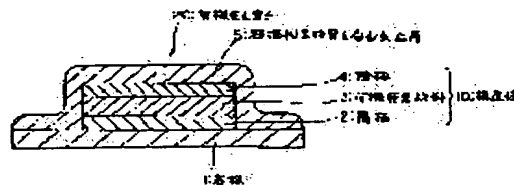
(72)Inventor : FUKUOKA KENICHI  
HIRONAKA YOSHIO

## (54) ORGANIC EL ELEMENT

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To prevent the deterioration of light emitting characteristic due to the moisture to prolong the lifetime of an element by containing at least one kind of super water repellent material in a sealing layer to be provided outside of a structural product, in which the organic light emitting material is pinched between a pair of electrodes.

**CONSTITUTION:** A structural product 10, in which the organic light emitting material 3 is pinched between a pair of translucent electrodes, of which one electrode is made of the transparent or translucent material, for example, between a positive electrode 2 made of thin film of Au and a negative electrode 4 made of thin film of lithium, is formed on a transparent substrate 1 such as glass. A sealing layer 5, which contains the super water repellent material such as graphite fluoride at 80° or more of contact degree with the water, is arranged outside of the structural product 10. Deterioration of the light emitting characteristic due to the moisture is thereby prevented to maintain the stabilized light emitting characteristic over a long time.



BEST AVAILABLE COPY

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The organic EL device characterized by said closure layer being a thing containing at least one kind of super-water repellence matter in the organic EL device which has the structure to which at least one of these comes to pinch an organic luminescent material to inter-electrode [ of transparence or the translucent couple which counters mutually ], and the closure layer arranged in the outside of the structure.

[Claim 2] The organic EL device according to claim 1 with which the contact angle over the water of said super-water repellence matter is characterized by being 80 degrees or more.

[Claim 3] The organic EL device according to claim 1 or 2 with which said super-water repellence matter is characterized by being the film which mixed fluoride graphite to the nickel-plating film or polyvinyl chloride (PVC) containing polytetrafluoroethylene (PTFE).

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to an organic electroluminescence

(electroluminescence) component. It continues at the long period of time still more detailed mainly used suitable for the various displays and light emitting device for information industry devices, a stable luminescence property is maintained, and it is related with a long lasting organic EL device.

[0002]

[Description of the Prior Art] There are an inorganic EL element and an organic EL device in an EL element, since any EL element is self-luminous, visibility is high, and handling is easy while excelling in shock resistance, since it is a perfect solid-state component. For this reason, the researches and developments and utilization as the pixel of graphic display, the pixel of a television image display device, or the surface light source are advanced. An organic EL device is the structure which pinches the organic substance between two electrodes which counter mutually, and the organic substance has structure which mixed at least one and luminescent material among a layered product still like a luminous layer, a hole-injection layer / luminous layer, a luminous layer / electron injection layer, and a hole-injection layer / luminous layer / electron injection layer or the hole-injection ingredient, and the electron injection ingredient. The small matter of work functions, such as Yb, Mg, aluminum, and In, is usually used for

cathode, and, as for an electrode, the matter with big work functions, such as Au, nickel, and ITO, is used for an anode plate. Moreover, the electrode of a luminescence side rule is transparent or translucent so that it may let the light which emitted light pass. Such an organic EL device uses luminescence produced when the electron and electron hole which were poured into luminescent material recombine. For this reason, since the advantage and brightness in a low battery which are called 4.5V that actuation is possible and a response is also quick are proportional to an inrush current by making thickness of a luminous layer thin, the organic EL device has the advantage that the EL element of high brightness can be obtained. Moreover, luminescence can be obtained by the colors of all the visible ranges of blue, green, yellow, and red by changing the class of organic solid-state of the fluorescence of luminescent material. Since it has the advantage that actuation by such advantage, especially the low battery is possible for an organic EL device, research is continued for current and utilization.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, the organic solid-state which are the luminescent material of an organic EL device, a hole-injection ingredient, and an electron injection ingredient tends to be invaded

by moisture, oxygen, etc. Moreover, as for the electrode (counterelectrode) prepared on an organic solid-state, a property deteriorates by oxidation. For this reason, if the conventional organic EL device is made to drive in atmospheric air, a luminescence property will deteriorate rapidly. Therefore, in order to obtain a practical organic EL device, it is necessary to close a component and to attain reinforcement so that neither moisture nor oxygen may invade into an organic solid-state, and so that a counterelectrode may not oxidize.

[0004] the approach (JP,4-137483,A), vacuum evaporation, and sputter which prepare the thin film of paraxylene on an organic EL device by 0.1-20 micrometers of thickness by the vapor-phase-polymerization method as a method of closing such an organic EL device -- the organic substance, such as polybutadiene, and SiO<sub>2</sub> etc. -- although the method (JP,4-73886,A) of preparing the protective coat of an inorganic substance was indicated, no these were able to say it as sufficient closure. Moreover, although the approach (JP,4-212284,A) of sealing with the plate and film of glass is indicated after preparing the protective coat of inorganic substances, such as GeO, the actual condition is that what cannot say that dampproofing is also enough, and the field non-emitted light should produce and should be satisfied at the time of

component actuation is not developed yet. Moreover, a tooth-back glass plate is formed in the approach of closing an inorganic EL element, i.e., the outside of a back plate (counterelectrode). When the approach of enclosing silicone oil between a back plate and a tooth-back glass plate is applied to an organic EL device An electrode causes exfoliation, and silicone oil invades into the interface of each class which constitutes the laminating structure in the case of the laminating structure to which oxygen and moisture invaded into the interface of a counterelectrode and an organic solid-state, and the organic solid-state carried out the laminating of at least one and the luminous layer among the hole-injection layer and the electron injection layer, and exfoliation takes place. This originates in the surface tension of the organic solid-state which constitutes an organic EL device being smaller than silicone oil.

[0005] On the other hand, in order to attain stabilization of a component, the organic EL device (JP,4-363890,A) which protects an organic EL device with liquefied fluorination carbon is indicated. However, since this liquefied fluorination carbon is also volatile, in order to drive a long duration organic EL device, it was not able to be said as sufficient thing. It is made in view of an above-mentioned trouble, and degradation of the luminescence property by moisture is

prevented, and this invention aims at offering a long lasting organic EL device while continuing at a long period of time and maintaining a stable luminescence property.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned object, according to this invention, in the organic EL device which has the structure to which at least one of these comes to pinch an organic luminescent material to inter-electrode [ of transparence or the translucent couple which counters mutually ], and the closure layer arranged in the outside of the structure, the organic EL device characterized by said closure layer being a thing containing at least one kind of super-water repellence matter is offered. Moreover, the organic EL device with which the contact angle over the water of said super-water repellence matter is characterized by being 80 degrees or more is offered. Furthermore, the nickel-plating film or PVC in which said super-water repellence matter contains PTFE is provided with the organic EL device characterized by being the film which mixed fluoride graphite.

[0007] Hereafter, the organic EL device of this invention is explained concretely. First, it explains from the configuration of the structure of the organic EL device used for this invention.

1. Especially the configuration of the

structure of the component used for structure this invention of an organic EL device is not limited, and can take the configuration of arbitration. For example, an anode plate / luminous layer / cathode, an anode plate / hole-injection layer / luminous layer / cathode, an anode plate / luminous layer / electron injection layer / cathode, or an anode plate / hole-injection layer / luminous layer / electron injection layer / cathode can be mentioned. Moreover, the layered product of two or more layers is sufficient as each class, and the mixing layer of two or more ingredients is sufficient as it. These organic substance each class can be formed using the approach of the container into which the organic substance proposed by Japanese Patent Application No. No. 028659 [ five to ] was put being heated with an electron ray, and evaporating the organic substance from the container, and making deposit the evaporated organic substance on one electrode, and forming an organic layer. Especially the thickness of each class is not limited. The thickness of each class except the electrode of yin and yang is usually 5nm ~ 5 micrometers. Moreover, an ingredient is not limited especially if usually used for an organic EL device. Hereafter, each configuration of the structure of the organic EL device which consists of an anode plate / hole-injection transporting bed / luminous layer / an electron injection transporting bed /

cathode is explained concretely.

[0008] \*\* As for the structure of the organic EL device used for substrate this invention, forming on a substrate is desirable. As for the substrate used for this invention, what has transparency is desirable, and glass, a transparent plastic, a quartz, etc. can specifically be mentioned.

[0009] \*\* As for the electrode used for electrode this invention, at least one of these consists of transparence or a translucent electrode (an anode plate and cathode) of a couple which counters mutually. It is for acquiring translucency transparence or to suppose that it is translucent.

\*\* What uses the large (4eV or more) metal, the alloy, the electrical conductivity compounds, and such mixture of a work function as electrode material as an anode plate in the organic EL device used for anode plate this invention can be used suitably. As an example of such electrode material, a transparent material or translucent ingredients with a dielectric, such as metals, such as Au, CuI, ITO and SnO<sub>2</sub>, and ZnO, can be mentioned. This anode plate can create these pole matter by making a thin film form by approaches, such as vacuum evaporation and sputtering. When taking out luminescence from this electrode, it is desirable to make permeability larger than 10%, and, as for the sheet resistance

as an electrode, it is desirable to carry out to below hundreds of ohms / \*\*. Although thickness is furthermore based also on an ingredient, 10nm - 1 micrometer can usually be preferably chosen in 10-200nm.

[0010] \*\* What uses the small (4eV or less) metal, the alloy, the electrical conductivity compounds, and such mixture of a work function as electrode material as -2 cathode one side and cathode can be used. As an example of such electrode material, a sodium and sodium-potassium alloy, magnesium, a lithium, magnesium / copper mixture, aluminum/(aluminum 2O3), an indium, a rare earth metal, etc. can be mentioned. This cathode can create such electrode material by making a thin film form by approaches, such as vacuum evaporation and sputtering. Moreover, as for the sheet resistance as an electrode, it is desirable to carry out to below hundreds of ohms / \*\*, and 10nm - 1 micrometer of thickness can usually be preferably chosen in 50-200nm. In addition, in this EL element, it is desirable in order for transparence or supposing that it is translucent to penetrate either this anode plate or cathode, and for the electrode itself to penetrate luminescence and to raise the ejection effectiveness of luminescence.

[0011] \*\* As an organic compound usable as an ingredient of a luminous layer luminous layer, although there is especially no definition, it can mention

fluorescent brighteners, such as a benzothiazole system, a benzimidazole system, and a benzo oxazole system, a metal chelation oxy-NOIDO compound, a styryl benzenoid compound, etc.

[0012] If a compound name is shown concretely, what is indicated by JP,59-194393,A can be mentioned, for example. As the example of representation, it is 2 and 5-screw (5, 7-G t-pentyl-2-benzoxazolyl). 1, 3, 4-thiadiazole, A 4 and 4'-screw (5, 7-t-pentyl-2-benzoxazolyl) stilbene, 4 and 4' screw [ ] [5 and 7-G (2-methyl-2-butyl)-2-benzoxazolyl] stilbene, 2, 5-screw (5, 7-G t-pentyl-2-benzoxazolyl) thiophene, 2, 5-screw [5-alpha and alpha-dimethylbenzyl-2-benzoxazolyl] thiophene, 2, 5-screw [5 and 7-G (2-methyl-2-butyl)-2-benzoxazolyl]-3, 4 diophenyl thiophene, 2, 5-screw (5-methyl-2-benzoxazolyl) thiophene, A 4 and 4'-screw (2-benzoxazolyl) biphenyl, 5-methyl-2-[2-[4-(5-methyl-2-benzoxazolyl) phenyl] vinyl] benzo oxazole, Benzo oxazole systems, such as 2-[2-(4-chlorophenyl) vinyl] [1 and 2-naphthyl] oxazole, 2-2'-(p-phenylenedivinylene)- Benzothiazole systems, such as bis-benzothiazole, Fluorescent brighteners, such as benzimidazole systems, such as 2-[2-[4-(2-benzimidazolyl) phenyl] vinyl] benzimidazole and 2-[2-(4-carboxyphenyl) vinyl] benzimidazole, can be mentioned.

Furthermore, other useful compounds are enumerated by the chemistry OBU synthetic soybeans 1971, 628-637 pages, and 640 pages.

[0013] As said chelation oxy-NOIDO compound, what is indicated by JP,63-295695,A, for example can be used. As the example of representation, tris (eight quinolinol) aluminum, screw (eight quinolinol) magnesium, Screw ([Benzo fl-eight quinolinol) zinc, screw (2-methyl-8-quinolate) aluminum oxide, A tris (eight quinolinol) indium, tris (5-methyl-eight quinolinol) aluminum, An eight-quinolinol lithium, a tris (5-chloro-eight quinolinol) gallium, 8-hydroxyquinoline system metal complexes, dilithium EPINTORI dione, etc., such as screw (5-chloro-eight quinolinol) calcium and Pori [zinc (II)-screw (8-hydroxy-5-KINORI nonyl) methanel], can be mentioned.

[0014] Moreover, as said styryl benzenoid compound, what is indicated by the Europe patent No. 0319881 description and the Europe patent No. 0373582 description, for example can be used. As the example of representation, 1, 4-screw (2-methyl styryl) benzene, 1, 4-screw (3-methyl styryl) benzene, 1, 4-screw (4-methyl styryl) benzene, JISUCHIRIRU benzene, 1, 4-screw (2-ethyl styryl) benzene, 1, 4-screw (3-ethyl styryl) benzene, 1, 4-screw (2-methyl styryl)-2-methylbenzene, 1, and 4-screw (2-methyl

styryl)-2-ethylbenzene etc. can be mentioned.

[0015] Moreover, the JISUCHIRIRU pyrazine derivative currently indicated by JP,2-252793,A can also be used as an ingredient of a luminous layer. As the example of representation, 2, 5-screw (4-methyl styryl) pyrazine, 2, 5-screw (4-ethyl styryl) pyrazine, 2, 5-screw [2-(1-naphthyl) vinyl] pyrazine, 2, 5-screw (4-methoxy styryl) pyrazine, 2, and 5-screw [2-(4-biphenyl) vinyl] pyrazine, 2, and 5-screw [2-(1-pyrenyl) vinyl] pyrazine etc. can be mentioned. As other things, the polyphenyl system compound currently indicated by for example, the Europe patent No. 0387715 description can also be used as an ingredient of a luminous layer.

[0016] Furthermore, the fluorescent brightener, metal chelation oxy-NOIDO compound which were mentioned above, In addition to a styryl benzenoid compound etc., and [non / for example, / 12-phthaloperi /, (J.Appl.Phys., the 27th volume, L713 (1988)) ] 1, 4-diphenyl-1,3-butadiene, 1, 1 and 4, and 4-tetra-phenyl-1,3-butadiene (above Appl. Phys. Lett., the 56th volume, L799 (1990)), The North America Free Trade Agreement RUIMIDO derivative (JP,2-305886,A), a perylene derivative (JP,2-189890,A), An OKISA diazole derivative (JP,2-216791,A or OKISA diazole derivative indicated by Hamada and others at the 38th applied-physics



relation union lecture meeting), An aldazine derivative (JP,2-220393,A), a PIRAJIRIN derivative (JP,2-220394,A), A cyclopentadiene derivative (JP,2-289675,A), a pyrrolo pyrrole derivative (JP,2-296891,A), A styryl amine derivative (Appl.Phys.Lett., the 56th volume, L799 (1990)), A coumarin system compound (JP,2-191694,A), the international disclosure official report WO 90/13148, Appl.Phys.Lett., vol 58, 18, and P1982 (1991) A high molecular compound which is indicated It can use as an ingredient of a luminous layer.

[0017] It is desirable to use an aromatic series JIMECHIRI DIN system compound (thing of the disclosure to the Europe patent No. 0388768 description or JP,3-231970,A) as an ingredient of a luminous layer especially in this invention. As an example, a - screw (2 and 2-G t-buthylphenyl vinyl) biphenyl, and 1, 4-phenylene dimethylidyne, 4, and 4-phenylene dimethylidyne, 2, 5-xylene JIMECHIRI DIN, 2,6-naphthylenedimethylidyne, 1,4-biphenylene dimethylidyne, 1, 4-p-terephylene dimethylidyne, 9, 10-anthracene G RUJIRU methylidyne, 4, and 4 '4, 4'-screw (2 and 2-diphenyl vinyl) biphenyl etc. can mention those derivatives.

[0018] Thus, although there is especially no definition about the thickness of the luminous layer formed and it can choose suitably according to a situation, the

range of 5nm - 5 micrometers is usually desirable. The luminous layer in an organic EL device offers the field of recombination of the transport function and electron to which the charge (an electron and electron hole) which can pour in an electron hole from an anode plate or a hole-injection layer at the time of electric-field impression, and can pour an electron into it from cathode or an electron injection layer, and which it impregnation-functioned and was poured in is moved by the force of electric field, and an electron hole, and has the luminescence function tie this to luminescence etc. In addition, an electron hole is poured in, easy and an electron are poured in and a difference may be between easy. Moreover, although size may be in the transport function in which it is expressed with the mobility of an electron hole and an electron, it is desirable to move either at least.

[0019] \*\* As an ingredient of the hole-injection layer prepared if needed [ hole-injection layer ], the thing of arbitration can be chosen and used out of what is commonly used as a hole-injection ingredient of a photo conductor conventionally, or the well-known thing currently used for the hole-injection layer of an organic EL device. The ingredient of a hole-injection layer may have any of impregnation of an electron hole, and electronic obstruction nature they are, and either the organic

substance or an inorganic substance is OK as it.

[0020] As an example, for example A triazole derivative (reference, such as a U.S. Pat. No. 3,112,197 number description), An OKISA diazole derivative (reference, such as a U.S. Pat. No. 3,189,447 number description), an imidazole derivative (reference, such as JP,37-16096,B) and the poly aryl alkane derivative (a U.S. Pat. No. 3,615,402 number description --) A 3,820,989 description, a 3,542,544 description, JP,45-555,B, a 51-10983 official report, JP,51-93224,A, A 55-17105 official report, a 56-4148 official report, a 55-108667 official report, Reference, such as a 55-156953 official report and a 56-36656 official report, a pyrazoline derivative and a pyrazolone derivative (a U.S. Pat. No. 3,180,729 description --) A 4,278,746 description, JP,55-88064,A, A 55-88065 official report, a 49-105537 official report, a 55-51086 official report, A 56-80051 official report, a 56-88141 official report, a 57-45545 official report, Reference, such as a 54-112637 official report and a 55-74546 official report, a phenylenediamine derivative (a U.S. Pat. No. 3,615,404 description --) JP,51-10105,B, a 46-3712 official report, a 47-25336 official report, Reference, such as JP,54-53435,A, a 54-110536 official report, and a 54-119925 official report, an arylamine derivative (a U.S. Pat. No. 3,567,450 description and a 3,180,703

description --) A 3,240,597 description, a 3,658,520 description, A 4,232,103 description, a 4,175,961 description, A 4,012,376 description, JP,49-35702,B, A 39-27577 official report, JP,55-144250,A, a 56-119132 official report, Reference, such as a 56-22437 official report and the West German patent No. 1,110,518 description, An amino permutation chalcone derivative (reference, such as a U.S. Pat. No. 3,526,501 description), An oxazole derivative (thing of disclosure on U.S. Pat. No. 3,257,203 descriptions etc.), A styryl anthracene derivative (reference, such as JP,56-46234,A), full -- me -- non -- a derivative (reference, such as JP,54-110837,A) and a hydrazone derivative (a U.S. Pat. No. 3,717,462 description --) JP,54-59143,A, a 55-52063 official report, a 55-52064 official report, A 55-46760 official report, a 55-85495 official report, a 57-11350 official report, Reference, such as a 57-148749 official report and JP,2-311591,A, a stilbene derivative (JP,61-210363,A and a 61-228451 official report --) A 61-14642 official report, a 61-72255 official report, a 62-47646 official report, A 62-36674 official report, a 62-10652 official report, a 62-30255 official report, A 60-93445 official report, a 60-94462 official report, a 60-174749 official report, Reference, silazane derivatives (U.S. Pat. No. 4,950,950 description), such as a 60-175052 official report, The conductive polymer oligomer (especially thiophene

oligomer) currently indicated by a polysilane system (JP,2-204996,A), an aniline system copolymer (JP,2-282263,A), and JP,1-211399,A can be mentioned.

[0021] Although the above-mentioned thing can be used as an ingredient of a hole-injection layer A porphyrin compound (thing of the disclosure to JP,63-2956965,A etc.), an aromatic series tertiary-amine compound and a styryl amine compound (a U.S. Pat. No. 4,127,412 description --) JP,53-27033,A, a 54-58445 official report, a 54-149634 official report, A 54-64299 official report, a 55-79450 official report, a 55-144250 official report, It is desirable reference, such as a 56-119132 official report, a 61-295558 official report, a 61-98353 official report, and a 63-295695 official report, and to use especially an aromatic series tertiary-amine compound.

[0022] As an example of representation of the above-mentioned porphyrin compound, porphin, 1, 10 and 15, 20-tetrapod phenyl-21H, and 23H-porphin copper (II), 1, 10, 15, 20-tetrapod phenyl-21H, and 23H-porphin zinc (II), 5, 10, 15, 20-tetrakis (pentafluorophenyl)-21H, and 23H-porphin, Silicon phthalocyanine oxide, aluminum phthalocyanine chloride, A phthalocyanine (non-metal), a dilithium phthalocyanine, a copper tetramethyl phthalocyanine, A copper phthalocyanine, a chromium phthalocyanine, a zinc phthalocyanine, a

lead phthalocyanine, titanium phthalocyanine oxide, Mg phthalocyanine, a copper octamethyl phthalocyanine, etc. can be mentioned.

[0023] moreover, as an example of representation of said aromatic series tertiary-amine compound and a styryl amine compound N, N, N', and N' -- the - tetra-phenyl -4 and 4' - diamino phenyl -- N, N'-diphenyl-N, N'-screw-(3-methylphenyl)-[1 and 1'-biphenyl]-4, 4'-diamine, 2 and 2-screw (4-G p-tolylamino phenyl) propane, 1, and 1-screw (4-G p-tolylamino phenyl) cyclohexane, N, N, N', and N' -- the - tetra--p-tolyl -4 and 4' - diamino phenyl -- 1 and 1-screw (4-G p-tolylamino phenyl)-4-phenylcyclohexane, A screw (4-dimethylamino-2-methylphenyl) phenylmethane, A screw (4-G p-tolylamino phenyl) phenylmethane, N, N'-diphenyl-N, N'-JI (4-methoxyphenyl) -4, a 4'-diamino biphenyl, N, N, N', and N' -- the - tetra-phenyl -4 and 4' - diamino phenyl ether -- 4 and 4'-screw (diphenylamino) KUODORI phenyl, N and N, N-Tori (p-tolyl) amine, 4-(G p-tolylamino)-4'-[4 (G p-tolylamino) Styryl] stilbene, 4-N and N-diphenylamino-(2-diphenyl vinyl) benzene, 3-methoxy-4'-N, and N-diphenylamino still benzene, N-phenyl carbazole, etc. can be mentioned. Moreover, the above-mentioned aromatic series JIMECHIRI DIN system compound shown as an ingredient of a

luminous layer can also be used as an ingredient of a hole-injection layer.

[0024] Although especially the thickness as a hole-injection layer is not restricted, it is usually 5nm - 5 micrometers. This hole-injection layer may be one layer system which consists of one sort of the ingredient mentioned above, or two sorts or more, and may be a double layer system which consists of two or more layers of the same presentation or a different-species presentation.

[0025] \*\* As the ingredient, the thing of arbitration can be chosen and used for the electron injection layer prepared if needed [ electron injection layer ] out of a conventionally well-known compound that what is necessary is just to have the function to transmit the electron poured in from cathode to a luminous layer.

[0026] as an example -- nitration full -- me -- non -- a derivative and JP,57-149259,A -- The anthra quinodimethan derivative currently indicated by the 58-55450 official report, the 63-104061 official report, etc., Polymer Preprints, Japan Vol.37, the diphenyl quinone derivative indicated by the No.3(1988) p.681 grade, Heterocycle tetracarboxylic acid anhydrides, such as a thiopyran dioxide derivative and naphthalene perylene, A carbodiimide, Japanese Journal of Applied Physics, 27, L 269 (1988), The full ORENIRIDEN methane derivative currently indicated by JP,60-69657,A, the 61-143764 official

report, the 61-148159 official report, etc., The anthra quinodimethan derivative and anthrone derivative which are indicated by JP,61-225151,A, the 61-233750 official report, etc., Appl.Phys.Lett., the OKISA diazole derivative indicated by Hamada and others at 55, 15, 1489, or the above-mentioned 38th applied-physics relation union lecture meeting, a series of electron transport nature compounds currently indicated by JP,59-194393,A are mentioned. In addition, although said electron transport nature compound was indicated as an ingredient of a luminous layer in JP,59-194393,A, according to examination of this invention person, it became clear that it can use also as an ingredient of an electron injection layer.

[0027] On the metal complex of an eight-quinolinol derivative, and a concrete target, moreover, tris (eight quinolinol) aluminum, Tris (5, 7-dichloro-eight quinolinol) aluminum, tris (5, 7-dibromo-eight quinolinol) aluminum, Tris (2-methyl-eight quinolinol) aluminum, etc. the metal complex which the central metal of these metal complexes placed and replaced with In, Mg, Cu, calcium, Sn, or Pb can be used as an ingredient of an electron injection layer. In addition, that by which a metal free-lancer, metal phthalocyanines, or those ends are permuted by the alkyl group, the sulfone radical, etc. is also desirable. Moreover,

the JISUCHIRIRU pyrazine derivative illustrated as an ingredient of a luminous layer can also be used as an ingredient of an electron injection layer.

[0028] Although especially the thickness as an electron injection layer is not restricted, it is usually 5nm - 5 micrometers. This electron injection layer may be one layer system which consists of one sort of the ingredient mentioned above, or two sorts or more, and may be a double layer system which consists of two or more layers of the same presentation or a different-species presentation.

[0029] 2. The closure layer arranged in the outside of the closure layer aforementioned structure is prepared in order to prevent trespass of oxygen or moisture inside a component. The closure layer used for this invention contains the super-water repellence matter.

\*\* As for the super-water repellence matter used for super-water repellence matter this invention, what says the matter with the large contact angle over water, and has a contact angle 80 degrees or more is desirable, and 120 degrees or more are still more desirable. That is, the matter with a larger contact angle than fluorine system resin (80 degrees - 116 degrees of contact angles over water), such as PTFE, is desirable. Specifically, the organic substance, such as GURAFaidointakareshon, such as fluoride graphite, and a carnauba wax, the nickel-plating film containing the

powder of PTFE, etc. can be mentioned.

\*\* What mixed the super-water repellence matter to the base may be used for the configuration of the closure layer in configuration this invention, and it may carry out the laminating of the layers (the film, plating, film, etc.) which become a base front face from the super-water repellence matter. Moreover, the super-water repellence matter itself may be used as a base. That is, although especially the mixing percentage of the super-water repellence matter is not limited when mixing the super-water repellence matter in a base, 70 % of the weight or more is desirable. As a base in this case, there is especially no limit, for example, it can use resin, such as acrylic, a fluorine system, a polycarbonate system, polyester, a polyamide, polystyrene, polyethylene, and polypropylene.

ii) When carrying out the laminating of the super-water repellence matter on the surface of a base, although there is especially no limit, as thickness of the super-water repellence matter in this case, 0.01 micrometers - its 10mm is desirable. 0.01-1mm is still more desirable. Resin, such as inorganic substances, such as an alloy which especially a limit does not have, for example, contains metals, such as aluminum, Fe, Sn, nickel, and Zn, and them as a base in this case, glass, and ceramics, acrylic, a fluorine system, a

polycarbonate system, polyester, a polyamide, polystyrene, polyethylene, and polypropylene, can be used. In addition, in this invention, in order to prevent trespass of water with the super-water repellence matter, the property of water proof and \*\*\*\* is not specially needed for a base. Furthermore, the protective layer which consists of inert gas, such as inactive liquids, such as vacuum evaporation film of resin, such as Teflon, and fluorinated hydrocarbon, for example, trade name FURORINATO etc., and Ar, nickel, etc. may be further prepared between the structure and a closure layer.

[0030]

[Example] Hereafter, an example explains this invention still more concretely.

What formed the ITO electrode by the thickness of 100nm on the glass substrate of example 125mmx75mmx1.1mm size was used as the transparence support substrate. After cleaning this ultrasonically for 30 minutes by isopropyl alcohol, pure water washed for 30 minutes and, finally it cleaned ultrasonically for 30 minutes by isopropyl alcohol again. And this transparence support substrate is fixed to the substrate electrode holder of a commercial vacuum evaporator (Japanese vacuum-technology company make). They are N, N'-diphenyl-N, and an N'-screw to the resistance heating boat made from

molybdenum. (3-methylphenyl-[1 and 1'-biphenyl]-4 and 200mg (TPD) of 4'-diamines are put in) Moreover, 200mg (Alq3) of tris (eight quinolinol) aluminum was put into a different resistance heating boat made from molybdenum, and the inside of a vacuum chamber was decompressed up to  $1 \times 10^{-4}$  to 4 Pa. Then, heated said boat containing TPD to 215-220 degrees C, TPD was made to deposit on a substrate in an evaporation rate  $0.1 \sim 0.3$  nm/s, and the hole-injection layer of 60nm of thickness was formed. The substrate temperature at this time was a room temperature. On a hole-injection layer, it is Alq3 from another boat, without taking this out from a vacuum tub. It considered as the luminous layer and 60nm laminating vacuum evaporation was carried out. As for vacuum evaporation conditions, boat temperature was [ the evaporation rate of  $0.1 \sim 0.2$  nm and substrate temperature ] a room temperature at 275 degrees C. Next, magnesium 1g was put into the resistance heating boat made from molybdenum, and indium 500mg was put into another resistance heating boat made from molybdenum. The vacuum tub was decompressed up to  $2 \times 10^{-4}$  to 4 Pa after that, the indium was evaporated in the evaporation rate of  $0.03 \sim 0.08$  nm/s, and magnesium was simultaneously vapor-deposited with the evaporation rate of  $1.7 \sim 2.8$  nm/s from another boat made from molybdenum with the

resistance heating method. The boat temperature of magnesium and an indium was 500 degrees C and about 800 degrees C, respectively. 150nm laminating vacuum evaporation of the mixed metal electrode of magnesium and an indium was carried out on the luminous layer the above condition, and it considered as the counterelectrode. Thus, thickness produced 100 and a 60 or 60,150nm construct with the configuration of the component of ITO/TPD/Alq3 / Mg:In, respectively. The initial engine performance of this construct is electrical-potential-difference 6.5V, current density 3 mA/cm<sup>2</sup>, and brightness 100 cd/m<sup>2</sup>. Power conversion effectiveness 1.6 It was lm/W.

[0031] Subsequently, nickel (nickel) plating was performed to the box which consists of aluminum (aluminum). Namely, NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 28g [ 1. ] /, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 45g [ 1. ] /, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> The 45-degree C water solution which consists of a component of 40g [ 1. ] /, a 10g [1. ] perfluoroalkyl trimethylammonium salt, and 1g/l. of PTFE particles (thing with a particle size of about 4 micrometers) was stirred by part for /13000 times with the homogenizer, and the plating bath was prepared. In addition, the thing by Hiroshima Wako Pure Chem was used for each reagent. During this plating bath, nickel metal piece was connected to the anode plate, aluminum box was

connected to cathode, and nickel plating was performed. The about [ nickel:PTFE=9:1 ] film was produced on the surface of aluminum. This film of nickel and PTFE showed super-water repellence, and the contact angle with water was about 180 degrees. Subsequently, as shown in drawing 2, as the structure obtained in argon (Ar) gas in this plated box of aluminum was covered, it was sealed, and the edge was hardened and closed with the epoxy adhesive.

[0032] Example 2 fluoride graphite shows super-water repellence, and a contact angle with water is 143 degrees. It mixed to PVC which carried out melting, and homogeneity was made to distribute the about 1-micrometer powder of this fluoride graphite with a kneading machine. The mixing percentage of the fluoride graphite in this case was 80 % of the weight. PVC containing this fluoride graphite was made into the shape of a film with a thickness of 0.1mm, and as drawing 3 showed, the adhesion laminating was carried out to the obtained structure.

[0033] The organic EL device was produced like the example 1 except having not prepared an example of comparison 1 closure layer.

[0034] The component obtained in the example 1 of example of comparison 2 comparison was put into the desiccator, and nitrogen permuted the inside of

DEJIKETA.

[0035] The Sumitomo 3M make and trade name FURORINATO FC-43 were used as an example of comparison 3 closure layer. This was put into the container made from plastics, and the obtained structure was immersed. Furthermore, the lid made from plastics was put on this container, and the seal of the adjustment part with a container was carried out using adhesives. The lead wire of a component made the hole in the lid, adhesives closed ejection and a hole and they produced the organic EL device. It is the organic EL device of an example and the example of a comparison The initial brightness of 100 cds/m<sup>2</sup> Constant current (3 mA/cm<sup>2</sup>) continuation actuation was carried out. Brightness was measured with the luminance meter (Minolta CS-100). The result is shown in the following table.

[0036]

[Table]

Brightness reduction by half life (time amount) Destructive life (time amount)

|                 |                               |            |
|-----------------|-------------------------------|------------|
| -----           | An example 1                  | 2500       |
| 20000 or more   | An example 2                  | 2500 20000 |
| or more         | The example 1 of a comparison |            |
| 30 300          | Example 2 of a comparison     | 120        |
| 2000            | Example 3 of a comparison     | 1000       |
| More than 10000 | -----                         |            |

[0037]

[Effect of the Invention] As explained above, even if degradation by moisture is prevented and it drives in atmospheric

air by this invention for a long period of time, the long lasting organic EL device which can maintain the stable luminescence engine performance can be offered.

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the sectional view showing the example of the organic EL device of this invention typically.

[Drawing 2] It is the sectional view showing typically one example of the organic EL device of this invention.

[Drawing 3] It is the sectional view showing typically other examples of the organic EL device of this invention.

[Description of Notations]

1 Substrate

2 Anode Plate

3 Organic Luminescent Material

4 Cathode

5 Closure Layer Containing Super-Water Repellence Matter

10 Structure

20 Organic EL Device



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-192867

(43) 公開日 平成7年(1995)7月28日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 5 B 33/04

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-349682

(22) 出願日 平成5年(1993)12月27日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 福岡 賢一

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72) 発明者 弘中 義雄

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

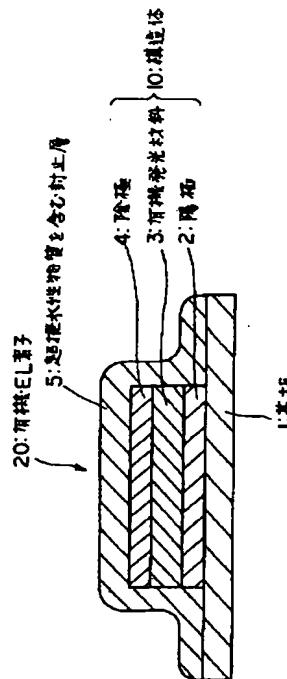
(74) 代理人 弁理士 渡辺 喜平 (外1名)

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【要約】

【目的】 水分による発光特性の劣化が防止され、長期に亘って安定な発光特性が維持されるとともに、長寿命の有機EL素子を提供する。

【構成】 一对の電極2, 4の間に有機発光材料3を挟持する構造体10の外側に、水に対する接触角が80°以上の超撥水性物質を含有する封止層5を配設する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 その少なくとも一方が透明または半透明の互いに対向する一対の電極間に有機発光材料を挟持してなる構造体、およびその構造体の外側に配設した封止層を有する有機 E L 素子において、前記封止層が、少なくとも一種の超撥水性物質を含有するものであることを特徴とする有機 E L 素子。

【請求項 2】 前記超撥水性物質の水に対する接触角が、 $80^{\circ}$  以上であることを特徴とする請求項 1 記載の有機 E L 素子。

【請求項 3】 前記超撥水性物質が、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を含有するニッケルメッキ膜またはポリ塩化ビニル (PVC) にフッ化グラファイトを混合したフィルムであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の有機 E L 素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機 E L (電界発光) 素子に関する。さらに詳しくは、主に、情報産業機器用の各種ディスプレイや発光素子に好適に用いられる、長期に亘って安定な発光特性が維持され、長寿命の有機 E L 素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】E L 素子には無機 E L 素子と有機 E L 素子とがあり、いずれの E L 素子も自己発光性であるために視認性が高く、また完全固体素子であるために耐衝撃性に優れるとともに取扱いが容易である。このため、グラフィックディスプレイの画素やテレビ画像表示装置の画素、または面光源等としての研究開発および実用化が進められている。有機 E L 素子は、互いに対向する 2 つの電極の間に有機物を挟持する構造体であり、有機物はさらに発光層、正孔注入層/発光層、発光層/電子注入層、正孔注入層/発光層/電子注入層のような積層体か、または、正孔注入材料と電子注入材料のうち少なくとも一つと発光材料とを混合した構造になっている。電極は通常陰極には Y b, M g, A l, I n などの仕事関数の小さな物質が用いられ、陽極には A u, N i, I T O などの仕事関数が大きな物質が用いられる。また発光面側の電極は発光した光を通すように透明または半透明である。このような有機 E L 素子は、発光材料に注入された電子と正孔とが再結合するときに生じる発光を利用するものである。このため有機 E L 素子は、発光層の厚さを薄くすることにより例えば 4.5 V という低電圧での駆動が可能で応答も速いといった利点や輝度が注入電流に比例するために高輝度の E L 素子を得ることができるという利点を有している。また、発光材料の蛍光性の有機固体の種類を変えることにより、青、緑、黄、赤の可視域すべての色で発光を得ることができる。有機 E L 素子は、このような利点、特に低電圧での駆動が可能であるという利点を有していることから、現在、実用化

のために研究が続けられている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、有機 E L 素子の発光材料や正孔注入材料、電子注入材料である有機固体は水分、酸素等に侵され易い。また、有機固体上に設けられる電極 (対向電極) は、酸化により特性が劣化する。このため、従来の有機 E L 素子を大気中で駆動させると発光特性が急激に劣化する。したがって、実用的な有機 E L 素子を得るためには有機固体に水分や酸素が侵入しないように、また、対向電極が酸化されないように、素子を封止して長寿命化を図る必要がある。

【0004】このような有機 E L 素子の封止法としては、気相重合法でパラキシレンの薄膜を膜厚 0.1 ~ 20  $\mu\text{m}$  で有機 E L 素子の上に設ける方法 (特開平 4-137483 号公報) や、蒸着やスパッタ法でポリブタジエンなどの有機物や S i O<sub>2</sub> などの無機物の保護膜を設ける方法 (特開平 4-73886 号公報) が開示されているが、これらはどれも十分な封止とはいえなかった。また、G e O などの無機物の保護膜を設けた後ガラスの板やフィルムで密封する方法 (特開平 4-212284 号公報) が開示されているが防湿性も十分とはいえないし素子駆動時に無発光領域が生じ、満足すべきものはまだ開発されていないのが現状である。また、無機 E L 素子を封止する方法、すなわち、背面電極 (対向電極) の外側に背面ガラス板を設け、背面電極と背面ガラス板との間にシリコンオイルを封入する方法を有機 E L 素子に適用した場合には、酸素や水分が対向電極と有機固体との界面に侵入し電極が剥離をおこしたり、また有機固体が正孔注入層と電子注入層のうち少なくとも一つと発光層とを積層した積層構造体の場合には積層構造体を構成する各層の界面にシリコンオイルが侵入して剥離が起こる。これは、有機 E L 素子を構成する有機固体の表面張力がシリコンオイルより小さいことに起因している。

【0005】一方、素子の安定化を図るため、有機 E L 素子を液状フッ素化炭素で保護する有機 E L 素子 (特開平 4-363890 号公報) が開示されている。しかしながら、この液状フッ素化炭素も揮発性があるため長時間有機 E L 素子を駆動するためには十分なものとはいえなかった。本発明は、上述の問題点に鑑みなされたものであり、水分による発光特性の劣化が防止され、長期に亘って安定な発光特性が維持されるとともに、長寿命の有機 E L 素子を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明によれば、その少なくとも一方が透明または半透明の互いに対向する一対の電極間に有機発光材料を挟持してなる構造体、およびその構造体の外側に配設した封止層を有する有機 E L 素子において、前記封止層が、少なくとも一種の超撥水性物質を含有するもので

あることを特徴とする有機EL素子が提供される。また、前記超撥水性物質の水に対する接触角が、 $80^\circ$ 以上であることを特徴とする有機EL素子が提供される。さらに、前記超撥水性物質が、PTFEを含有するニッケルメッキ膜またはPVCにフッ化グラファイトを混合したフィルムであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0007】以下、本発明の有機EL素子を具体的に説明する。まず、本発明に用いられる有機EL素子の構造体の構成から説明する。

#### 1. 有機EL素子の構造体

本発明に用いられる素子の構造体の構成は、特に限定されるものではなく任意の構成を採ることができる。たとえば、陽極／発光層／陰極、陽極／正孔注入層／発光層／陰極、陽極／発光層／電子注入層／陰極、又は陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極を挙げることができる。また各層が複数の層の積層体でもよいし、複数の材料の混合層でもよい。これらの有機物各層はたとえば特願平5-028659号に提案された有機物を入れた容器を電子線により加熱して、その有機物をその容器から蒸発させ、かつ、その蒸発させた有機物を一方の電極上に堆積させて有機物層を形成する方法を用いて形成することができる。各層の厚さは特に限定されるものではない。陰陽の電極を除いた各層の厚さは通常5nm～5μmである。また材料は通常有機EL素子に使われるものなら特に限定されない。以下、具体的に、陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極からなる有機EL素子の構造体の各構成について説明する。

#### 【0008】①基板

本発明に用いられる有機EL素子の構造体は、基板上にて形成することが好ましい。本発明に用いられる基板は、透明性を有するものが好ましく、具体的にはガラス、透明プラスチック、石英などを挙げることができる。

#### 【0009】②電極

本発明に用いられる電極は、その少なくとも一方が透明または半透明の互いに対向する一対の電極（陽極及び陰極）からなる。透明または半透明とするのは透光性を得るためである。

##### ②-1 陽極

本発明に用いられる有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい（4eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものを好適に用いることができる。このような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、CuI、ITO、SnO<sub>2</sub>、ZnOなどの誘電性を有した透明材料または半透明材料を挙げることができる。該陽極は、これらの極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作成することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくす

ることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下とすることが好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10nm～1μm、好ましくは10～200nmの範囲で選ぶことができる。

#### 【0010】②-2 陰極

一方、陰極としては、仕事関数の小さい（4eV以下）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものを用いることができる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、Al/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、インジウム、希土類金属などを挙げることができる。該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作成することができる。また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下とすることが好ましく、膜厚は通常10nm～1μm、好ましくは50～200nmの範囲で選ぶことができる。なお、このEL素子においては、該陽極又は陰極のいずれか一方を透明又は半透明とすることが、電極自体が発光を透過して、発光の取り出し効率を向上させるため好ましい。

#### 【0011】③発光層

発光層の材料として使用可能な有機化合物としては、特に限定はないが、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系等の蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、スチリルベンゼン系化合物等を挙げることができる。

【0012】具体的に化合物名を示せば、例えば、特開昭59-194393号公報に開示されているものを挙げる。その代表例としては2, 5-ビス（5, 7-ジ-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル）-1, 3, 4-チアジアゾール、4, 4'-ビス（5, 7-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル）スチルベン、4, 4'-ビス〔5, 7-ジ-（2-メチル-2-ブチル）-2-ベンゾオキサゾリル〕スチルベン、2, 5-ビス（5, 7-ジ-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル）チオフエン、2, 5-ビス〔5- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル-2-ベンゾオキサゾリル〕チオフエン、2, 5-ビス〔5, 7-ジ-（2-メチル-2-ブチル）-2-ベンゾオキサゾリル〕-3, 4ジ-*o*-フェニルチオフエン、2, 5-ビス（5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル）チオフエン、4, 4'-ビス（2-ベンゾオキサゾリル）ビフェニル、5-メチル-2-〔2-〔4-（5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル）フェニル〕ビニル〕ベンゾオキサゾール、2-〔2-（4-クロロフェニル）ビニル〕ナフト〔1, 2-*d*〕オキサゾール等のベンゾオキサゾール系、2-2'-（*p*-フェニレンジビニレン）-ビスベンゾチアゾール等のベンゾチアゾール系、2-〔2-〔4-（2-ベンゾイミダゾリル）フェニル〕ビニル〕ベンゾイミダゾ

ール、2-[2-(4-カルボキシフェニル)ビニル]ベンゾイミダゾール等のベンゾイミダゾール系等の蛍光増白剤を挙げることができる。さらに、他の有用な化合物は、ケミストリー・オブ・シンセティック・ダイズ1971、628~637頁および640頁に列挙されている。

【0013】前記キレート化オキシノイド化合物としては、例えば特開昭63-295695号公報に開示されているものを用いることができる。その代表例としては、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)マグネシウム、ビス(ベンゾ[f]-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウムオキソド、トリス(8-キノリノール)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、8-キノリノールリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウム、ポリ[亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリノール)メタン]等の8-ヒドロキシキノリン系金属錯体やジリチウムエビントリジオン等を挙げることができる。

【0014】また、前記スチリルベンゼン系化合物としては、例えば欧州特許第0319881号明細書や欧州特許第0373582号明細書に開示されているものを用いることができる。その代表例としては、1,4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(3-メチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン、ジスチリルベンゼン、1,4-ビス(2-エチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(3-エチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(2-メチルスチリル)-2-メチルベンゼン、1,4-ビス(2-メチルスチリル)-2-エチルベンゼン等を挙げることができる。

【0015】また、特開平2-252793号公報に開示されているジスチリルピラジン誘導体も発光層の材料として用いることができる。その代表例としては、2,5-ビス(4-メチルスチリル)ピラジン、2,5-ビス(4-エチルスチリル)ピラジン、2,5-ビス[2-(1-ナフチル)ビニル]ピラジン、2,5-ビス(4-メトキシスチリル)ピラジン、2,5-ビス[2-(4-ビフェニル)ビニル]ピラジン、2,5-ビス[2-(1-ピレニル)ビニル]ピラジン等を挙げることができる。その他のものとして、例えば欧州特許第0387715号明細書に開示されているポリフェニル系化合物も発光層の材料として用いることもできる。

【0016】さらに、上述した蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、およびスチリルベンゼン系化合物等以外に、例えば12-フタロベリノン(J. Appl. Phys., 第27巻, L713(1988年))、1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、1,1,4,4-

テトラフェニル-1,3-ブタジエン(以上Appl. Phys. Lett., 第56巻, L799(1990年))、ナフタリイミド誘導体(特開平2-305886号公報)、ペリレン誘導体(特開平2-189890号公報)、オキサジアゾール誘導体(特開平2-216791号公報、または第38回応用物理学関係連合講演会で浜田らによって開示されたオキサジアゾール誘導体)、アルダジン誘導体(特開平2-220393号公報)、ピラジリン誘導体(特開平2-220394号公報)、シクロペンタジエン誘導体(特開平2-289675号公報)、ピロロピロール誘導体(特開平2-296891号公報)、スチリルアミン誘導体(Appl. Phys. Lett., 第56巻, L799(1990年))、クマリン系化合物(特開平2-191694号公報)、国際公開公報WO90/13148やAppl. Phys. Lett., vol 58, 18, P1982(1991)に記載されているような高分子化合物等も、発光層の材料として用いることができる。

【0017】本発明では、特に発光層の材料として、芳香族ジメチリデン系化合物(欧州特許第0388768号明細書や特開平3-231970号公報に開示のもの)を用いることが好ましい。具体例としては、1,4-フェニレンジメチリデン、4,4'-フェニレンジメチリデン、2,5-キシレンジメチリデン、2,6-ナフチレンジメチリデン、1,4-ビフェニレンジメチリデン、1,4-p-テレフェニレンジメチリデン、9,10-アントラセンジイルジルメチリデン、4,4'-ビス(2,2-ジ-tert-ブチルフェニルビニル)ビフェニル、4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル等、およびそれらの誘導体を挙げる事ができる。

【0018】このようにして形成される発光層の厚さについては特に限定はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常5nm~5μmの範囲が好ましい。有機EL素子における発光層は、電界印加時に、陽極または正孔注入層から正孔を注入することができ、かつ陰極または電子注入層から電子を注入することができる注入機能、注入された電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる輸送機能、電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる発光機能等を有している。なお、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさの間には違いがあっても構わない。また、正孔と電子の移動度で表される輸送機能に大小があってもよいが、少なくともどちらか一方を移動させることが好ましい。

#### 【0019】④正孔注入層

必要に応じて設けられる正孔注入層の材料としては、従来より光伝導材料の正孔注入材料として慣用されているものや有機EL素子の正孔注入層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。正孔注入層の材料は、正孔の注入、電子の障壁性のいづれかを有するものであり、有機物あるいは無機物の

どちらでもよい。

【0020】具体例としては、例えばトリアゾール誘導体（米国特許3, 112, 197号明細書等参照）、オキサジアゾール誘導体（米国特許3, 189, 447号明細書等参照）、イミダゾール誘導体（特公昭37-16096号公報等参照）、ポリアリーラルカン誘導体（米国特許3, 615, 402号明細書、同第3, 820, 989号明細書、同第3, 542, 544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照）、ピラズリン誘導体およびピラズロン誘導体（米国特許第3, 180, 729号明細書、同第4, 278, 746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照）、フェニレンジアミン誘導体（米国特許第3, 615, 404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照）、アリーラルアミン誘導体（米国特許第3, 567, 450号明細書、同第3, 180, 703号明細書、同第3, 240, 597号明細書、同第3, 658, 520号明細書、同第4, 232, 103号明細書、同第4, 175, 961号明細書、同第4, 012, 376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1, 110, 518号明細書等参照）、アミノ置換カルコン誘導体（米国特許第3, 526, 501号明細書等参照）、オキサゾール誘導体（米国特許第3, 257, 203号明細書等に開示のもの）、スチリルアントラセン誘導体（特開昭56-46234号公報等参照）、フルオレノン誘導体（特開昭54-110837号公報等参照）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第3, 717, 462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照）、スチルベン誘導体（特開昭61-210363号公報、同61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93445号公報、同60

94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照）、シラザン誘導体（米国特許第4, 950, 950号明細書）、ポリシラン系（特開平2-204996号公報）、アニリン系共重合体（特開平2-282263号公報）、特開平1-211399号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー（特にチオフェンオリゴマー）等を挙げることができる。

【0021】正孔注入層の材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物（特開昭63-2956965号公報等に開示のもの）、芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物（米国特許第4, 127, 412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照）、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0022】上記ポルフィリン化合物の代表例としては、ポルフィン、1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン銅(II)、1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン亜鉛(II)、5, 10, 15, 20-テトラキス（ペンタフルオロフェニル）-21H, 23H-ポルフィン、シリコンフタロシアニンオキシド、アルミニウムフタロシアニンクロリド、フタロシアニン（無金属）、ジリチウムフタロシアニン、銅テトラメチルフタロシアニン、銅フタロシアニン、クロムフタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、鉛フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキシド、Mgフタロシアニン、銅オクタメチルフタロシアニン等を挙げることができる。

【0023】また、前記芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス（3-メチルフェニル）-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン、2, 2-ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）プロパン、1, 1-ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）シクロヘキサン、N, N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-4, 4'-ジアミノフェニル、1, 1-ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）-4-フェニルシクロヘキサン、ビス（4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル）フェニルメタン、ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）フェニルメタン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ（4-メトキシフェニル）-4, 4'-ジアミノビフェニル、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニルエーテル、4, 4'-ビス（ジフェニルアミ

ノ) クオードリフェニル、N, N, N-トリ (p-トリル) アミン、4- (ジ-p-トリルアミノ) -4'- [4 (ジ-p-トリルアミノ) スチル] スチルベン、4-N, N-ジフェニルアミノ (2-ジフェニルビニル) ベンゼン、3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン、N-フェニルカルバゾール等を挙げることができる。また、発光層の材料として示した前述の芳香族ジメチリデン系化合物も、正孔注入層の材料として使用することができる。

【0024】正孔注入層としての厚さは特に制限されないが、通常は5nm~5μmである。この正孔注入層は、上述した材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる複層構造であってもよい。

#### 【0025】⑤電子注入層

必要に応じて設けられる電子注入層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

【0026】具体例としては、ニトロ置換フルオレノン誘導体、特開昭57-149259号公報、同58-55450号公報、同63-104061号公報等に開示されているアントラキノジメタン誘導体、Polymer Preprints, Japan Vol. 37, No. 3 (1988) p. 681等に記載されているジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキソ誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、Japanese Journal of Applied Physics, 27, L 269 (1988)、特開昭60-69657号公報、同61-143764号公報、同61-148159号公報等に開示されているフルオレニリデンメタン誘導体、特開昭61-225151号公報、同61-233750号公報等に開示されているアントラキノジメタン誘導体およびアントロン誘導体、Appl. Phys. Lett., 55, 15, 1489や前述の第38回応用物理学関係連合講演会で浜田らによって開示されたオキサジアゾール誘導体、特開昭59-194393号公報に開示されている一連の電子伝達性化合物等が挙げられる。なお、特開昭59-194393号公報では前記電子伝達性化合物を発光層の材料として開示しているが、本発明者の検討によれば、電子注入層の材料としても用いることができることが明らかとなった。

【0027】また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、具体的にはトリス (8-キノリノール) アルミニウム、トリス (5, 7-ジクロロ-8-キノリノール) アルミニウム、トリス (5, 7-ジブromo-8-キノリノール) アルミニウム、トリス (2-メチル-8-キノリノール) アルミニウム等や、これらの金属錯体の中心金属がIn, Mg, Cu, Ca, Sn、またはPbに置き代わった金属錯体等も電子注入層の材料として用いることができる。その他に、メタルフリーあるいはメタルフ

タロシアニンまたはそれらの末端がアルキル基、スルホン基等で置換されているものも望ましい。また、発光層の材料として例示したジスチルピラジン誘導体も、電子注入層の材料として用いることができる。

【0028】電子注入層としての厚さは特に制限されないが、通常は5nm~5μmである。この電子注入層は、上述した材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる複層構造であってもよい。

#### 10 【0029】2. 封止層

前記構造体の外側に配設される封止層は、素子内部に酸素や水分の侵入を防止するために設けられる。本発明に用いられる封止層は、超撥水性物質を含有する。

##### ①超撥水性物質

本発明に用いられる超撥水性物質とは、水に対する接触角が大きい物質をいい、80°以上の接触角を有するものが好ましく、120°以上がさらに好ましい。すなわち、PTFE等のフッ素系樹脂 (水に対する接触角80°~116°) よりも接触角が大きい物質が好ましい。

20 具体的には、フッ化グラファイト等のグラファイトインターカーレーション、カルナウバロウ等の有機物、PTFEの粉末を含有するニッケルメッキ膜等を挙げることができる。

##### ②構成

本発明における封止層の構成は、基体に超撥水性物質を混合したものでもよく、基体表面に超撥水性物質からなる層 (膜、メッキ、フィルム等) を積層したものであってもよい。また、基体として、超撥水性物質そのものを用いてもよい。すなわち、

##### 30 i) 基体の中に超撥水性物質を混合する場合

超撥水性物質の混合率は特に限定されるものではないが、70重量%以上が好ましい。この場合の基体としては、特に制限はなくたとえば、アクリル系、フッ素系、ポリカーボネート系、ポリエステル、ポリアミド、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の樹脂を用いることができる。

##### ii) 基体の表面に超撥水性物質を積層する場合

40 この場合の超撥水性物質の膜厚としては、特に制限はないが0.01μm~10mmが好ましい。0.01~1mmが、さらに好ましい。この場合の基体としては、特に制限はなく、たとえば、Al, Fe, Sn, Ni, Zn等の金属及びそれらを含む合金、ガラス、セラミックス等の無機物、アクリル系、フッ素系、ポリカーボネート系、ポリエステル、ポリアミド、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の樹脂を用いることができる。なお、本発明においては、超撥水性物質により水の侵入を防止するため基体には防水、撥水の性質を特別には必要としない。さらに、構造体と封止層との間にさらに、テフロン等の樹脂の蒸着膜、フッ素化炭化水素、たとえば商品名：フロリナート等の不活性液体、Ar, N

i等の不活性気体等からなる保護層を設けてもよい。

【0030】

【実施例】以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。

#### 実施例1

25mm×75mm×1.1mmのサイズのガラス基板上にITO電極を100nmの厚さで成膜したものを透明支持基板とした。これをイソプロピルアルコールで30分間超音波洗浄した後、純水で30分間洗浄し、最後に再びイソプロピルアルコールで30分間超音波洗浄した。そしてこの透明支持基板を市販の真空蒸着装置（日本真空技術社製）の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ポートにN、N'-ジフェニル-N、N'-ビス（3-メチルフェニル）-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン（TPD）を200mg入れ、また異なるモリブデン製抵抗加熱ポートにトリス（8-キノリノール）アルミニウム（Alq<sub>3</sub>）を200mg入れ真空チャンパー内を $1 \times 10^{-4}$ Paまで減圧した。その後、TPD入りの前記ポートを215～220℃まで加熱し、TPDを蒸着速度0.1～0.3nm/sで基板上に堆積させ、膜厚60nmの正孔注入層を成膜した。このときの基板温度は室温であった。これを真空槽から取り出すことなく正孔注入層の上に、もう一つのポートよりAlq<sub>3</sub>を発光層として60nm積層蒸着した。蒸着条件は、ポート温度が275℃で蒸着速度が0.1～0.2nm、基板温度は室温であった。次に、モリブデン製抵抗加熱ポートにマグネシウム1gを入れ、また別のモリブデン製抵抗加熱ポートにインジウム500mgを入れた。その後真空槽を $2 \times 10^{-4}$ Paまで減圧してインジウムを0.03～0.08nm/sの蒸着速度で蒸発させ、同時に抵抗加熱法によりもう一方のモリブデン製ポートからマグネシウムを1.7～2.8nm/sの蒸着速度で蒸着した。マグネシウム、インジウムのポート温度は、それぞれ500℃、800℃程度であった。以上の条件でマグネシウムとインジウムの混合金属電極を発光層の上に150nm積層蒸着し、対向電極とした。このようにしてITO/TPD/Alq<sub>3</sub>/Mg:Inの素子の構成で膜厚はそれぞれ100, 60, 60, 150nmの構成体を作製した。この構成体の初期性能は電圧6.5V、電流密度3mA/cm<sup>2</sup>、輝度100cd/m<sup>2</sup>で電力変換効率1.6lm/Wであった。

【0031】次いで、アルミニウム（Al）からなる箱

[表]

|      | 輝度半減寿命（時間） | 破壊寿命（時間） |
|------|------------|----------|
| 実施例1 | 2500       | 20000以上  |
| 実施例2 | 2500       | 20000以上  |
| 比較例1 | 30         | 300      |

にニッケル（Ni）メッキを施した。すなわち、NiSO<sub>4</sub>・6H<sub>2</sub>O 28g/リットル、NiCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O 45g/リットル、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 40g/リットル、パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩10g/リットルおよびPTFE微粒子（粒径4μm程度のもの）1g/リットルの成分からなる45℃の水溶液をホモジナイザーで13000回/分で攪拌してメッキ浴を調製した。なお、試薬は、いずれも広島和光純薬社製のものをを用いた。このメッキ浴中において、Ni金属片を陽極に、Al箱を陰極に接続してNiメッキを施した。Alの表面にはNi:PTFE=9:1程度の膜を作製した。このNiとPTFEの膜は、超撥水性を示し、水との接触角はほぼ180°であった。次いで、図2に示すように、このメッキされたAlの箱をアルゴン（Ar）ガス中で、得られた構造体を被覆するようにして密封し、端をエポキシ接着剤で固め、封止した。

#### 【0032】実施例2

フッ化グラファイトは超撥水性を示し、水との接触角が143°である。このフッ化グラファイトの1μm程度の粉末を、溶融させたPVCに混合し、混練機で均一に分散させた。この場合のフッ化グラファイトの混合率は80重量%であった。このフッ化グラファイトを含有するPVCを厚さ0.1mmのフィルム状にし、図3で示すように、得られた構造体に密着積層した。

#### 【0033】比較例1

封止層を設けなかったこと以外は実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。

#### 【0034】比較例2

比較例1で得られた素子をデシケーターに入れ、デシケーター内を窒素で置換した。

#### 【0035】比較例3

封止層として住友スリーエム社製、商品名フロリナートFC-43を用いた。これをプラスチック製の容器に入れ、得られた構造体を浸漬した。さらに、この容器にプラスチック製の蓋をかぶせ、接着剤を用いて容器とのすり合わせ部分をシールした。素子のリード線は蓋に穴をあけて取り出し、穴は接着剤でふさいで有機EL素子を作製した。実施例と比較例の有機EL素子を、初期輝度100cd/m<sup>2</sup>で定電流（3mA/cm<sup>2</sup>）連続駆動した。輝度は輝度計（ミノルタCS-100）で測定した。その結果を下記の表に示す。

#### 【0036】

13

14

|       |         |              |
|-------|---------|--------------|
| 比較例 2 | 1 2 0   | 2 0 0 0      |
| 比較例 3 | 1 0 0 0 | 1 0 0 0 0 以上 |

## 【0037】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によって、水分による劣化が防止され、大気中において長期間駆動しても安定な発光性能を維持することができる長寿命の有機EL素子を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の具体例を模式的に示す断面図である。

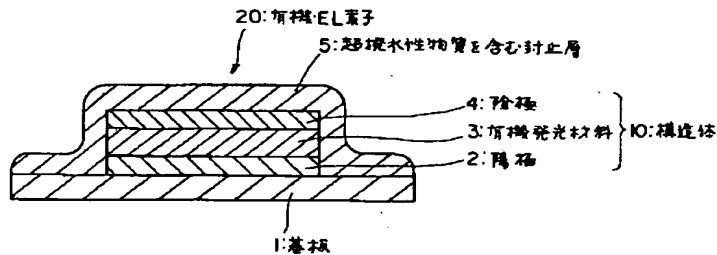
【図2】本発明の有機EL素子の一実施例を模式的に示す断面図である。

【図3】本発明の有機EL素子の他の実施例を模式的に示す断面図である。

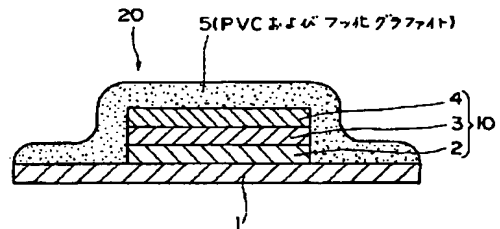
## 【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 有機発光材料
- 4 陰極
- 5 超撥水性物質を含有する封止層
- 10 構造体
- 20 有機EL素子

【図1】



【図3】



【図2】

